

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339516

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl.

C09C 1/56  
C09C 1/56  
C08F292/00  
C09D 11/00  
C09D 11/02  
// C08F 2/44

(21)Application number : 04-145769

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 05.06.1992

(72)Inventor : SANO YUKARI  
HAYASHI HIROKO  
KIGUCHI HIROSHI  
AOYAMA HIROSHI

## (54) PRODUCTION OF GRAFT CARBON AND RECORDING INK CONTAINING THE SAME

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink for ink-jet recording which has excellent storage stability and does not run on plain or reclaimed paper on the market to attain high print quality.

CONSTITUTION: The title ink, which is an aqueous pigment dispersion for ink-jet recording, contains a surface-treated carbon black produced by treating a carbon black with ultraviolet or ozone at ordinary pressure and thermally grafting a vinyl monomer onto the resulting carbon black.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the graft carbon characterized by consisting of a process to which the graft polymerization of the monomer which has ultraviolet treatment or the process to ozonize, and (2) vinyl groups for carbon black under (1) ordinary pressure is carried out by thermal polymerization.

[Claim 2] Ink for record characterized by making water or/and a water-soluble organic solvent distribute the carbon black which carried out surface preparation by the above-mentioned manufacture approach.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the record ink for ink jets especially about the ink for record in which it excels in preservation stability, and a blot does not arise about the ink for drainage system pigment-content powder record in the regular paper or recycled paper which are marketed still more generally, but a high quality of printed character is obtained.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the pigment ink of a drainage system used for ink jet record etc. was what is hard to distribute in water since a pigment is hydrophobicity intrinsically, therefore lacks in preservation stability as ink. Then, JP,1-49369,B is shown the approach of carrying out hydrophilization of the front face of carbon black by graft polymerization processing, and raising dispersibility as a means to solve the problem.

[0003] Here, in order to carry out graft polymerization, after agitating carbon black with peroxides, such as metal acrylate and ammonium acrylate, and generating a graft reaction location, the approach of carrying out the polymerization of the monomer under existence of a radical polymerization initiator and an amine radical polymerization accelerator is shown. And the ink for ink jet record which used this graft carbon black dilutes the polymerization reaction suspension containing graft carbon black, and is obtained by adding the ink jet additive of common use like a wetting agent.

[0004] However, in the thing of such a proposal, when it printed to \*\* and the regular paper which contain an impurity call the homopolymer which is the ion, the radical polymerization initiator, the amine radical polymerization accelerator, the still more nearly unreacted monomer, and by-product of a peroxide in ink, or recycled paper, ink was spread along with the fiber of paper, the blot arose, and the technical problem that a high quality of printed character was not obtained occurred.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is in the place which offers the ink for ink jet record which record of the high quality which a blot does not produce to the regular paper or recycled paper for solving such a trouble which are generally marketed in the ink jet recording device which it is and performs an alphabetic character and image recording in liquid ink was acquired, and was excellent in preservation stability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The ink for record of this invention is characterized by making water or/and a water-soluble organic solvent distribute the carbon black which carried out surface preparation of the monomer which has ultraviolet treatment or the process to ozonize, and (2) vinyl groups for carbon black under (1) ordinary pressure in the manufacture approach which consists of a process which carries out graft polymerization by thermal polymerization.

[0007] According to this invention, when the carbon black front face is selectively covered at least by water and the water-soluble organic solvent at meltable resin The dispersibility over a dispersion medium improves, and the macromolecule chains which cover a particle front face after the drop of the ink for ink jet record breathed out from the ink regurgitation nozzle has adhered to the recording paper further become entangled and condense.

Furthermore, a particle does not develop along with cellulose fiber by being involved with the cellulose fiber of the recording paper and attaching with a dispersion medium. Moreover, a blot of printing is prevented more by being able to carry out graft polymerization, without including these impurities in this invention, although a blot of printing will be induced, if a salt and the impurity like a radical polymerization agent exist in ink, and removing an unreacted monomer and a homopolymer.

[0008] Although the carbon black usually manufactured by well-known approaches, such as the contacting method, the furnace method, and thermal \*\*, can be used as carbon black in this invention, functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, and a carbonyl group, exist in the front face. If the polymerization of the monomer which has the vinyl group used for these functional groups and this inventions is carried out, carbon black excellent in the dispersibility to water or a water-soluble organic solvent will be obtained.

[0009] As a monomer which has the vinyl group used for this invention, concretely, acrylamide, N,N-dimethylacrylamide, an acrylic acid, acrylonitrile, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, a vinyl acetic acid (polyvinyl alcohol guided from a vinyl acetic acid), etc. are mentioned, and acrylamide is the most desirable.

[0010] Ultraviolet treatment or ozonization raises the activity on the front face of carbon black. It is for the monomer which specifically generates a peroxide on a carbon black front face, and has a vinyl group to carry out

direct graft polymerization on the surface of carbon black. As the processing time, it is 2 hours from 5 minutes. The longer processing time is not desirable in order to disassemble the peroxide generated conversely.

[0011] A polymerization is performed by applying heat, after blowing nitrogen, in order to remove the oxygen used as polymerization inhibitor. At this time, association of a hydroxyl group goes out from the peroxide on the front face of carbon black, and the polymerization of a monomer and graft-ization take place simultaneously.

[0012] Reaction time is 6 hours from 30 minutes. Longer reaction time is uneconomical although it is harmless.

Moreover, the temperature made to react is 30 degrees C to 80 degrees C. The homopolymer generated as a by-product after cooling can be removed by the approach of freeze drying or common use called centrifugal separation. Moreover, since the solubility to water is high, an unreacted monomer is washed using hot water.

[0013] In order to raise the dispersibility in the inside of the ink for drainage system ink jet record of the processing carbon black which carried out surface preparation of carbon black to homogeneity, was made to combine firmly carbon black and the monomer which has a vinyl group on the occasion of obtaining the carbon black processed in this invention, and was obtained, as for the ratio of the monomer which has carbon black/vinyl group, it is desirable to be referred to as 10 / 1 - 10/100 by the weight ratio.

[0014] Thus, the obtained carbon black by which surface preparation was carried out is easily distributed to water or a water-soluble organic solvent. Specifically, the lower alcohol of the carbon numbers 1-6, such as nitrogen ring-like compounds, such as ester derivatives of polyhydric alcohol, such as alkyl ether derivatives of polyhydric alcohol, such as a glycerol, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene-glycol #200, #300, polyhydric alcohol of #400 grade, and a triethylene glycol monomethyl ether methanol, and glycerylmonoacetate, and a N-methyl-2-pyrrolidone, ethanol, n-propanol, and iso-propanol, etc. is mentioned as a water-soluble organic solvent.

[0015] The amount of the water-soluble above-mentioned organic solvent used is 40 or less % of the weight to the total weight of ink, and is 3 - 30 % of the weight preferably.

[0016] High shearing force in the disperser like a ball mill, or a sand mill and a roll mill is not needed, but if an ultrasonic disperser like an ultrasonic homogenizer is used, it can be made to fully distribute, since the distribution to the water and the water-soluble organic solvent of carbon black by which surface preparation was carried out is easy.

[0017] Although the amount of the surface-preparation carbon black used for ink needs to take into consideration the polymerization degree by surface preparation, in consideration of the depth of shade of ink, and blinding prevention of an ink regurgitation nozzle, it is used at 0.5 - 20% of the weight of a rate. 1 - 10 % of the weight is preferably good.

[0018] In addition to this, additives, such as a viscosity controlling agent for adjusting ink physical properties, and a surface-tension regulator, pH regulator, an antifungal agent and antiseptics, and the resin as a binder can be added suitably.

[0019]

[Example] Although by giving an example and the example of a comparison explains this invention concretely hereafter, this example does not limit this invention.

[0020] Example 1 component \*\* carbon black #25 20 weight sections (product made from Mitsubishi Kasei Industry)

Acrylamide Ten weight sections pure water 90 weight sections component \*\* surface-preparation carbon black Five weight sections glycerol Two weight sections ethanol Six weight sections pure water While carrying out ultraviolet treatment of the 87 weight sections carbon black for 30 minutes under a high-pressure mercury lamp (400w), mixing component \*\*, such as carbon black [ finishing / the processing ], and blowing nitrogen gas into a solution A polymerization is agitated and carried out at 65 degrees C for 1 hour. The centrifugal separator removed the polymerization object and fully removed the homopolymer in 12000 revolution x 1 hour, after washing stirring with hot water for 3 hours, it was made to dry, next component \*\* was mixed, particle size was prepared with the ultrasonic homogenizer, the 5-micrometer membrane filter removed the big and rough particle and the contaminant, and the ink for ink jet record was obtained.

[0021] Example 2 component \*\* carbon black MA-7 Ten weight sections (product made from Mitsubishi Kasei Industry)

An acrylic acid 90 weight sections pure water 210 weight sections component \*\* surface-preparation carbon black Three weight sections glycerol Ten weight sections 1-propanol Four weight sections pure water While carrying out ultraviolet treatment of the 83 weight sections carbon black for 20 minutes under a high-pressure mercury lamp (400w), mixing component \*\*, such as carbon black [ finishing / the processing ], and blowing nitrogen gas into a solution A polymerization is agitated and carried out at 60 degrees C for 2 hours. The centrifugal separator removed the polymerization object and fully removed the homopolymer in 12000 revolution x 90 minutes, after washing stirring with hot water for 3 hours, it was made to dry, next component \*\* was mixed, particle size was prepared with the ultrasonic homogenizer, the 5-micrometer membrane filter removed the big and rough particle and the contaminant, and the ink for ink jet record was obtained.

[0022] Example 3 component \*\* carbon black MA-600 Ten weight sections (product made from Mitsubishi Kasei Industry)

N,N-dimethylacrylamide 50 weight sections pure water 200 weight sections component \*\* surface-preparation carbon black Three weight sections ethylene glycol Four weight sections ethanol Five weight sections pure water While ozonizing 88 weight sections carbon black with the ozone generator of electrical-potential-difference 50V, the frequency of 60Hz, and oxygen flow rate 50 ml/min, mixing component \*\*, such as carbon black [ finishing / the

processing ], and blowing nitrogen gas into a solution A polymerization is agitated and carried out at 50 degrees C for 3 hours. The centrifugal separator removed the polymerization object and fully removed the homopolymer in 10000 revolution x 90 minutes, after washing stirring with hot water for 3 hours, it was made to dry, next component \*\* was mixed, particle size was prepared with the ultrasonic homogenizer, the 5-micrometer membrane filter removed the big and rough particle and the contaminant, and the ink for ink jet record was obtained.

[0023] Example of comparison 1 graft carbon black (#25) Five weight sections acrylamide One weight section glycerol Two weight sections ethanol Six weight sections pure water Example of 86 weight sections comparison 2 carbon black MA-7 Three weight sections direct yellow 86 (dispersant) 0.5 weight sections glycerol Ten weight sections 1-propanol Four weight sections pure water The examples 1 and 2 of a 82.5 weight sections comparison prepare particle size with an ultrasonic homogenizer, and remove a big and rough particle and a contaminant with a 5-micrometer membrane filter. The ink for ink jet record was obtained.

[0024] In addition, the graft carbon black of the example 1 of a comparison is graft-ized by the same approach as an example 1.

[0025] Example of comparison 3 component \*\* carbon black MA-7 50 weight sections pure water 300 weight sections ethanol 30 weight sections ammonium persulfate Five weight sections N-tetraethyl-ethylenediamine A 0.2 weight section component \*\* acrylic acid 50.2 weight sections ammonium persulfate One weight section component \*\* polymerization reaction suspension The carbon black of 100 weight section glycerol 20 weight section pure-water 200 weight section component \*\*, and pure water and ethanol It mixes and agitates. Next, ammonium persulfate and N-tetraethyl-ethylenediamine are added and mixture is agitated at 90 degrees C for 18 hours. Next, component \*\* is added and the churning reflux of the mixture is carried out at 95 degrees C for 24 hours. After cooling, at a rate of component \*\*, polymerization reaction suspension was diluted, particle size was prepared with the ultrasonic homogenizer, the 5-micrometer membrane filter removed the big and rough particle and the contaminant, and the ink for ink jet record was obtained.

[0026] It examined by the assessment approach shown below using the ink obtained above.

[0027] Quality of printed character (blot)

It prints by HG-5130 (Seiko Epson make) to XeroxR (Fuji Xerox trademark) which is XeroxP (Fuji Xerox trademark) and the typical recycled paper which are a typical general-purpose regular paper, and the existence of a blot is evaluated in accordance with the following decision criterion.

[0028]

There is no blot and it is clear printing. A blot of the shape of an O-mustache occurs. It bleeds, so that the profile of a \*\* alphabetic character does not clarify. x preservation stability ink 50cc is extracted to a lab run screw cap bottle (Iuchi Seieido Make), and it is 100 hours at 70 degrees C and -20 degrees C. After leaving it, the existence of sedimentation of carbon black was investigated.

[0029]

With no sedimentation Those with O-sedimentation The x above-mentioned result is shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

印刷種類	印字品質		保存安定性	
	XeroxP	XeroxR	70℃	-20℃
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
比較例 1	△	×	○	○
比較例 2	○	△	×	×
比較例 3	×	×	○	○

[0031] The active spot was made with a peroxide like the example 3 of a comparison, in ink which diluted the polymerization reaction suspension containing the carbon black which carried out the graft polymerization of the monomer which has a vinyl group, although preservation stability was good, printing bled, and a high quality of printed character was not obtained so that more clearly than a table 1. However, the pigment ink which carried out the graft polymerization of the monomer which makes the active spot ultraviolet treatment or by ozonizing under ordinary pressure as shown in the example, and has a vinyl group in carbon black by thermal polymerization had the good quality of printed character, and it was ink excellent in preservation stability.

[0032]

[Effect of the Invention] As explained above, in the ink for ink jet record which made the carbon black front face distribute the pigment which carried out surface preparation for the monomer which has a vinyl group by graft

polymerization by this invention, it excels in preservation stability, and a blot does not arise to the regular paper or recycled paper which are marketed still more generally, but the ink for ink jet record in which a high quality of printed character is obtained can be obtained.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339516

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C 1/56	P B H	6904-4 J		
	P B J	6904-4 J		
C 0 8 F 292/00				
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/02	P T F	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-145769

(22)出願日 平成4年(1992)6月5日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 佐野 ゆかり  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー  
エプソン株式会社内

(72)発明者 林 広子  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー  
エプソン株式会社内

(72)発明者 木口 浩史  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー  
エプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 グラフトカーボンの製造方法及びそれを用いた記録用インク

(57)【要約】

【構成】水系顔料分散インクジェット記録用インクにおいて、(1)常圧下で紫外線処理またはオゾン処理する工程と(2)ビニル基を有するモノマーを熱重合によってグラフト重合させる工程とからなる製造方法とにおいて表面処理したカーボンブラックを使用する。

【効果】保存安定性に優れ、さらに、一般に市販される普通紙や再生紙に対して印字がにじまず、高印字品質が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンブラックを、(1)常圧下で紫外線処理またはオゾン処理する工程と(2)ビニル基を有するモノマーを熱重合によってグラフト重合させる工程とからなることを特徴とするグラフトカーボンの製造方法。

【請求項2】 上記製造方法により表面処理したカーボンブラックを水または/及び水溶性有機溶剤に分散させることを特徴とする記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水系顔料分散記録用インクに関し、保存安定性に優れ、さらに、一般に市販されている普通紙や再生紙においてにじみが生じず高印字品質が得られる記録用インクに関し、特にインクジェット用記録インクに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、インクジェット記録等に用いられる水系の顔料インクは顔料が本質的に疎水性であるため水には分散しにくく、そのためにインクとして保存安定性に欠けるものであった。そこでその問題を解決する手段として、カーボンブラックの表面をグラフト重合処理によって親水化して分散性を高める方法が特公平1-49369に提示されている。

【0003】ここでは、グラフト重合するには、金属アクリレートやアンモニウムアクリレートといった過酸化物とともにカーボンブラックを攪拌し、グラフト反応位置を生成した後、ラジカル重合開始剤及びアミンラジカル重合促進剤の存在下でモノマーを重合させる方法が示されている。そして、このグラフトカーボンブラックを使用したインクジェット記録用インクはグラフトカーボンブラックを含む重合反応懸濁液を希釈し、湿潤剤のような慣用のインクジェット添加物を添加することによって得られる。

【0004】しかしこの様な提案のものでは、インク中に過酸化物のイオン、ラジカル重合開始剤、アミンラジカル重合促進剤、さらに未反応のモノマーや副生成物であるホモポリマーといった不純物を含んでいるため、普通紙や再生紙に対して印字を行なった場合、紙の繊維に沿ってインクが拡散してにじみが生じ、高印字品質が得られないという課題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な問題を解決するためのものであり、液体インクにより文字・画像記録を行なうインクジェット記録装置において、一般に市販される普通紙や再生紙に対してにじみが生じない高品質の記録が得られ、かつ、保存安定性に優れたインクジェット記録用インクを提供するところにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の記録用インク

は、カーボンブラックを、(1)常圧下で紫外線処理またはオゾン処理する工程と(2)ビニル基を有するモノマーを熱重合によってグラフト重合させる工程とからなる製造方法において表面処理したカーボンブラックを水または/及び水溶性有機溶剤に分散させることを特徴とする。

【0007】本発明によれば、カーボンブラック表面が水及び水溶性有機溶剤に少なくとも部分的に可溶である樹脂に被覆されていることにより、分散媒に対する分散性が向上し、さらに、インク吐出ノズルより吐出されたインクジェット記録用インクの液滴が記録紙に付着した状態では粒子表面を被覆する高分子鎖同士が絡み合っ

て凝集し、さらに、記録紙のセルロース繊維とからみつくことにより、粒子が分散媒と共にセルロース繊維に沿って展開する事がない。また、インク中に塩やラジカル重合剤といったような不純物が存在すると印字のにじみを誘発するが本発明においてはこれらの不純物を含まずにグラフト重合させることができ、未反応モノマーやホモポリマーを除去することによって、より印字のにじみが防止される。

【0008】本発明におけるカーボンブラックとしては、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法等の通常公知の方法によって製造されたカーボンブラックが使用できるが、その表面にはカルボキシル基、水酸基、カルボニル基等の官能基が存在する。これらの官能基と本発明に使用するビニル基を有するモノマーを重合させると水や水溶性有機溶剤への分散性が優れたカーボンブラックが得られる。

【0009】本発明に使用するビニル基を有するモノマーとしては具体的に、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、ビニル酢酸(ビニル酢酸より誘導されるポリビニルアルコール)等が挙げられ、アクリルアミドが最も好ましい。

【0010】紫外線処理またはオゾン処理はカーボンブラック表面の活性度を高める。具体的にはカーボンブラック表面に過酸化物を生成し、ビニル基を有するモノマーがカーボンブラックの表面に直接グラフト重合するためのものである。処理時間としては5分から2時間である。より長い処理時間は逆に生成した過酸化物を分解してしまうため好ましくない。

【0011】重合は、重合禁止剤となる酸素を取り除くために窒素を吹き込んでから熱をかけることによって行う。このとき、カーボンブラック表面の過酸化物から水酸基の結合が切れ、モノマーの重合とグラフト化が同時に起こる。

【0012】反応時間は30分から6時間である。より長い反応時間は害はないが不経済である。また、反応させる温度は30℃から80℃である。冷却後に、副生成物として生成したホモポリマーは凍結乾燥や遠心分離と

10

20

30

40

50



いった慣用の方法で除去することが可能である。また未反応モノマーは水への溶解性が高いので熱水を用いて洗浄する。

【0013】本発明において処理されたカーボンブラックを得るのに際し、カーボンブラックの表面処理を均一に行い、カーボンブラックとビニル基を有するモノマーとを強固に結合させ、得られた処理カーボンブラックの水系インクジェット記録用インク中での分散性を高めるために、カーボンブラック／ビニル基を有するモノマーの比率は重量比で10／1～10／100とするのが好ましい。

【0014】この様にして得られた表面処理されたカーボンブラックは水や水溶性有機溶剤に容易に分散する。水溶性有機溶剤として具体的には、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、#300、#400等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノメチルエーテルメタノール等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、グリセリルモノアセテート等の多価アルコールのエステル誘導体類、N-メチル-2-ピロリドン等の含窒素環状化合物、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール等の炭素数1～6の低級アルコール等が挙げられる。

【0015】上記水溶性有機溶剤の使用量は、インク的全重量に対して40重量%以下で、好ましくは3～30重量%である。

【0016】表面処理されたカーボンブラックの水及び水溶性有機溶剤への分散は容易なので、ボールミルやサンドミル、ローミルといったような分散機での高剪断力を必要とせず、超音波ホモジナイザーのような超音波分散機を使用すれば十分に分散させることができる。

【0017】インクに使用する表面処理カーボンブラックの使用量は表面処理による重合度を考慮する必要があるが、インクの色濃度及び、インク吐出ノズルの目詰まり防止を考慮して、0.5～20重量%の割合で用いられる。好ましくは1～10重量%がよい。

【0018】そのほかにも、インク物性を調節するための粘度調整剤や表面張力調整剤、pH調整剤等の添加剤や、防カビ剤、防腐剤、また、バインダーとしての樹脂を適宜添加することができる。

#### 【0019】

【実施例】以下、実施例・比較例を挙げることにより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

#### 【0020】実施例1

成分①	
カーボンブラック #25 (三菱化成工業(株)製)	20重量部
アクリルアミド	10重量部
純水	90重量部

#### 成分②

表面処理カーボンブラック	5重量部
グリセリン	2重量部
エタノール	6重量部
純水	87重量部

カーボンブラックを高圧水銀ランプ(400w)下で30分間紫外線処理し、その処理済みのカーボンブラック等の成分①を混合し、窒素ガスを溶液中に吹き込みながら、65℃で攪拌し、1時間重合させる。重合物を遠心分離機で12000回転×1時間でホモポリマーを十分に除去し、熱水で3時間攪拌しながら洗浄した後乾燥させ、次に、成分②を混合し、超音波ホモジナイザーで粒径を整え、5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

#### 【0021】実施例2

#### 成分①

カーボンブラック MA-7 (三菱化成工業(株)製)	10重量部
アクリル酸	90重量部
純水	210重量部

#### 成分②

表面処理カーボンブラック	3重量部
グリセリン	10重量部
1-プロパノール	4重量部
純水	83重量部

カーボンブラックを高圧水銀ランプ(400w)下で20分間紫外線処理し、その処理済みのカーボンブラック等の成分①を混合し、窒素ガスを溶液中に吹き込みながら、60℃で攪拌し、2時間重合させる。重合物を遠心分離機で12000回転×90分でホモポリマーを十分に除去し、熱水で3時間攪拌しながら洗浄した後乾燥させ、次に、成分②を混合し、超音波ホモジナイザーで粒径を整え、5μmのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

#### 【0022】実施例3

#### 成分①

カーボンブラック MA-600 (三菱化成工業(株)製)	10重量部
N,N-ジメチルアクリルアミド	50重量部
純水	200重量部

#### 成分②

表面処理カーボンブラック	3重量部
エチレングリコール	4重量部
エタノール	5重量部
純水	88重量部

カーボンブラックを電圧50V、周波数60Hz、酸素流量50ml/minのオゾン発生装置でオゾン処理し、その処理済みのカーボンブラック等の成分①を混合し、窒素ガスを溶液中に吹き込みながら、50℃で攪拌し、3時間重合させる。重合物を遠心分離機で1000

0回転×90分でホモポリマーを十分に除去し、熱水で3時間攪拌しながら洗浄した後乾燥させ、次に、成分②を混合し、超音波ホモジナイザーで粒径を整え、5 $\mu$ mのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

#### 【0023】比較例1

グラフトカーボンブラック (#25) 5重量部  
 アクリルアミド 1重量部  
 グリセリン 2重量部  
 エタノール 6重量部  
 純水 86重量部

#### 比較例2

カーボンブラック MA-7 3重量部  
 ダイレクトイエロー86 (分散剤) 0.5重量部  
 グリセリン 10重量部  
 1-プロパノール 4重量部  
 純水 82.5重量部

比較例1、2は、超音波ホモジナイザーで粒径を整え、5 $\mu$ mのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0024】なお、比較例1のグラフトカーボンブラックは実施例1と同様の方法でグラフト化したものである。

#### 【0025】比較例3

成分①  
 カーボンブラック MA-7 50重量部  
 純水 300重量部  
 エタノール 30重量部  
 過硫酸アンモニウム 5重量部  
 N-テトラヒル-エチレンジアミン 0.2重量部  
 成分②  
 アクリル酸 50.2重量部  
 過硫酸アンモニウム 1重量部  
 成分③

#### \*重合反応懸濁液

グリセリン 100重量部  
 純水 20重量部  
 200重量部

成分①のカーボンブラックと純水、エタノールを混合し攪拌する。次に、過硫酸アンモニウムとN-テトラエチル-エチレンジアミンを加え、混合物を90℃で18時間攪拌する。次に、成分②を加え、混合物を95℃で24時間攪拌還流する。冷却後、成分③の割合で、重合反応懸濁液を希釈し、超音波ホモジナイザーで粒径を整え、5 $\mu$ mのメンブランフィルターで粗大粒子及びごみを除去してインクジェット記録用インクを得た。

【0026】以上得られたインクを用いて、以下に示す評価方法で試験を行なった。

#### 【0027】印字品質 (にじみ)

代表的な汎用普通紙であるXerox P (富士ゼロックス商標) 及び代表的な再生紙であるXerox R (富士ゼロックス商標) にHG-5130 (セイコーエプソン社製) で印字を行ない、にじみの有無を次の判断基準にしたがって評価する。

#### 【0028】

にじみがなく鮮明な印字 ○  
 ひげ状のにじみが発生する △  
 文字の輪郭がはっきりしないほどにじむ ×  
 保存安定性

インク50ccをラボランスクリュウ管瓶 ((株) 井内盛栄堂製) に採取し、70℃及び-20℃にて100時間放置した後カーボンブラックの沈降の有無を調べた。

#### 【0029】

沈降無し ○  
 沈降有り ×

上記結果を表1に示す。

#### 【0030】

\* 【表1】

インク種類	印字品質		保存安定性	
	Xerox P	Xerox R	70℃	-20℃
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
比較例1	△	×	○	○
比較例2	○	△	×	×
比較例3	×	×	○	○

【0031】表1より明らかなように、比較例3のような過酸化物によって活性点を作り、ビニル基を有するモノマーをグラフト重合したカーボンブラックを含む重合

反応懸濁液を希釈したようなインクでは、保存安定性は良いものの印字がにじんでしまい、高印字品質が得られなかった。しかし、実施例に示したような常圧下で紫外

線処理またはオゾン処理することによって活性点を作り、熱重合によってカーボンブラックにビニル基を有するモノマーをグラフト重合した顔料インクは印字品質がよく、保存安定性に優れたインクであった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明により、カー\*

\*ボンブラック表面にビニル基を有するモノマーをグラフト重合によって表面処理をした顔料を分散させたインクジェット記録用インクにおいて、保存安定性に優れ、さらに、一般に市販される普通紙や再生紙に対してにじみが生じず、高印字品質が得られるインクジェット記録用インクを得る事が出来る。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

// C 0 8 F 2/44

識別記号

MCQ

庁内整理番号

7442-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 青山 拓

長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー  
エプソン株式会社内